

Rec'd 14 OCT 2004

14 OCT 2004

PCT/EP 03 / 03870

10/511852



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

REC'D 23 MAY 2003  
WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405311.8

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:

Application no.: 02405311.8

Demande no:

Anmeldetag:

Date of filing: 17.04.02

Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:

(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.

If no title is shown please refer to the description.

Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Aminophenylbenzothiazolverbindungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)

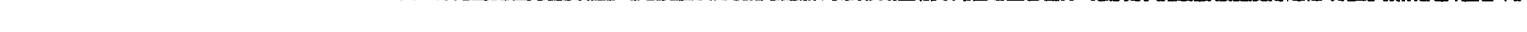
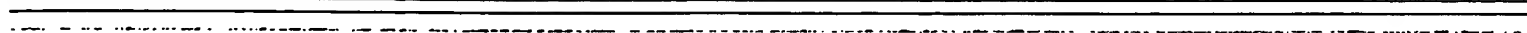
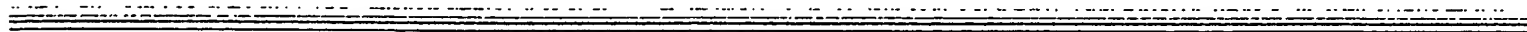
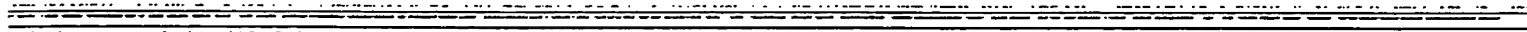
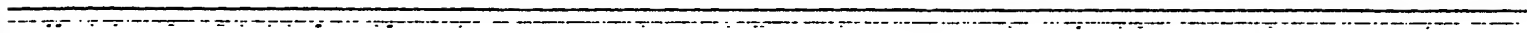
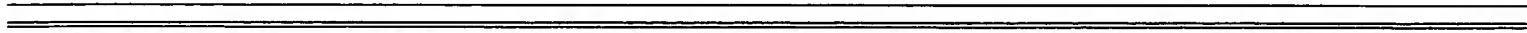
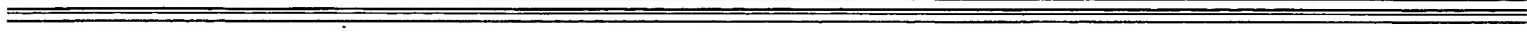
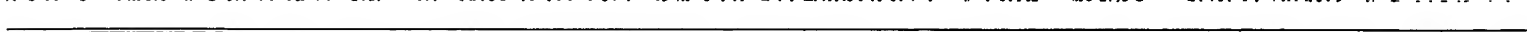
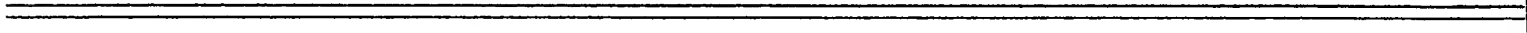
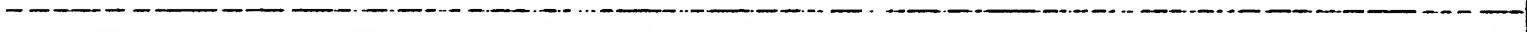
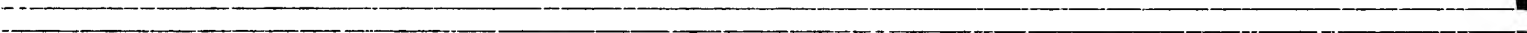
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

A61K7/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

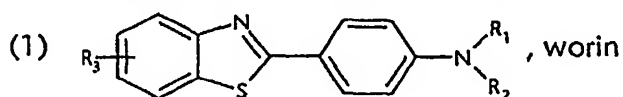
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR



Aminophenylbenzothiazolverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminophenylbenzothiazolverbindungen als UV-Filter, insbesondere zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie kosmetische Präparate, enthaltend diese Verbindungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung der Verbindungen der Formel



R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl, Carboxy-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; Carbamoyl; oder Sulphamoyl; oder

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bilden zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest; und

R<sub>3</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl;

bedeuten;

als UV-Filter.

C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl.

C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl bedeutet z.B. Cyclopentyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl und insbesondere Cyclohexyl. Diese Reste können substituiert sein, z.B. durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, insbesondere durch Methyl, und/oder durch Hydroxy. Sind Cycloalkylreste durch einen oder mehrere Substituenten substituiert, so sind sie bevorzugt durch einen, zwei oder vier, insbesondere durch einen oder zwei, gleiche oder verschiedene Substituenten substituiert.

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl bedeutet Naphthyl und insbesondere Phenyl.

C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy sind geradkettige oder verzweigte Reste wie z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy oder Pentyloxy.

Heterocyclische Reste enthalten ein zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene Ringheteroatome. Besonders bevorzugt sind Heterocyclen, die ein, zwei oder drei, insbesondere ein oder zwei, gleiche oder verschiedene Heteroatome enthalten. Die Heterocyclen können mono- oder polycyclisch, z.B. mono-, bi- oder tricyclisch sein. Bevorzugt sind sie mono- oder bicyclisch, insbesondere monocyclisch. Die Ringe enthalten bevorzugt 5, 6 oder 7 Ringglieder. Beispiele für monocyclische und bicyclische heterocyclische Systeme, von denen sich in den Verbindungen der Formel (1) vorkommende Reste ableiten können, sind z.B. Pyrrol, Furan, Thiophen, Imidazol, Pyrazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Purazin, Pycan, Thionpvan, 1,4-Dioxan, 1,2-Oxazin, 1,3-Oxazin, 1,4-Oxazin, Indol,

Benzothiophen, Benzofuran, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin und Thiomorpholin.

Ungesättigte Heterocyclen können z.B. eine, zwei oder drei ungesättigte Doppelbindungen im Ringsystem enthalten. 5-Ringe und 6-Ringe in monocyclischen und polycyclischen Heterocyclen können insbesondere auch aromatisch sein.

C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl- und Heteroarylreste können unsubstituiert sein oder einen oder mehrere, z.B. ein, zwei, drei oder vier gleiche oder verschiedene Substituenten tragen, die sich in beliebigen Positionen befinden können. Beispiele für solche Substituenten sind z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Trifluormethyl, Cyan, Hydroxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Älkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl-amino.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor oder Chlor.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäss UV-Filter der Formel (1) verwendet, worin

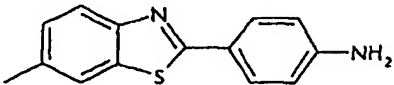
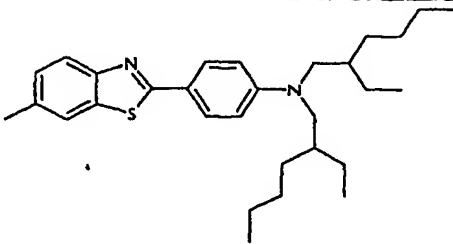
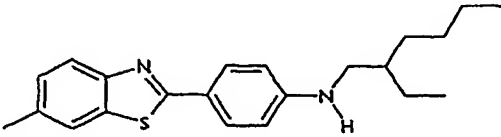
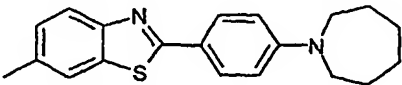
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; oder nicht substituirtes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, substituirtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl; und

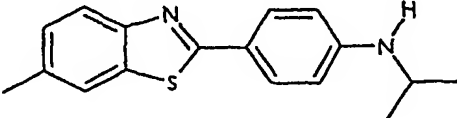
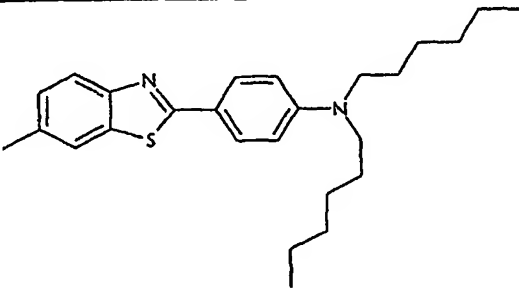
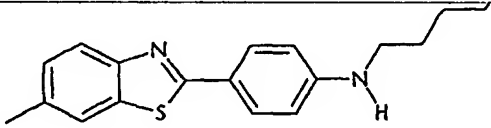
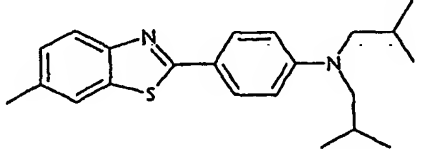
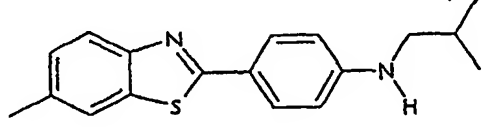
R<sub>3</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin  
 $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl; oder  
 $R_1$  und  $R_2$  einen 5-bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden; und  
 $R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  
 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin  
 $R_1$  Wasserstoff;  
 $R_2$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl; und  
 $R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  
 bedeuten, und insbesondere Verbindungen der Formel (1), worin  
 $R_2$  verzweigtes oder unverzweigtes  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkyl; und ganz besonders n-Hexyl; n-Octyl;  
 oder 2-Ethylhexyl bedeutet.

Beispielhafte, erfindungsgemäss eingesetzte Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Verb. d. Formel	Struktur	
(2)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 343 \text{ nm}; \epsilon = 32\,692, E$ (1%, 1 cm) = 1360
(3)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 38\,894, E$ (1%, 1 cm) = 837
(4)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 358 \text{ nm}; \epsilon = 39\,746, E$ (1%, 1 cm) = 1127
(5)		$\lambda_{\max}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 42\,328, E$ (1%, 1 cm) = 1313

Verb. d. Formel	Struktur	
(6)		$\lambda_{max}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 42\,328$ , $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1397$
(7)		
(8)		$E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1175$
(9)		
(10)		

Aminophenyl-benzothiazol-Verbindungen sind literaturbekannt und teilweise im Handel

erhältlich. Sie können z.B. hergestellt werden durch Kondensation von  $R_1$ -substituierten o-

Amino-thiophenolen mit durch  $R_1$ - und  $R_2$ -substituierten p-Amino-benzaldehyden, gegeben-

enfalls in Anwesenheit eines Oxidationsmittels [R.C. Elderfield, „Heterocyclic Compounds“, Vol. 5, 508 ff, O. Süs et al., US Patent 3257204 (1966, H.P. Lankelma et al., J. Amer. Chem. Soc. 54, 379, (1932) oder Stephens et al., J. Chem. Soc. (1950) 1722].

Auch die Kondensation von o-Amino-thiophenolen mit  $R_1$ - und  $R_2$ -substituierten p-Amino-

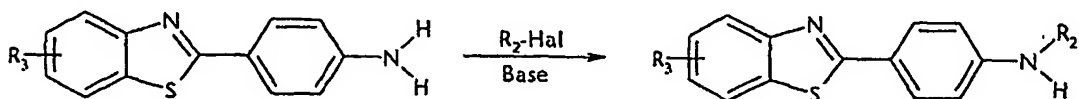
benzaldehyden nach H. T. Collier, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1967 (1948) führt zu den



Die Benzthiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit  $R_1$  = Wasserstoff und  $R_2$  = gegebenenfalls substituiertem Aralkylrest erhält man durch Umsetzung der durch  $R_3$ -substituierten 2-(4'-Aminophenyl)-benzthiazole mit gegebenenfalls substituierten Benzaldehyden zu den entsprechenden Azomethinen, die sehr leicht mit Natriumborant in polaren Lösungsmitteln zu den entsprechenden 2-(4'-Benzylaminophenyl)-benzthiazol-Derivaten hydriert werden können [J. H. Billmann et al., J. Org. Chem. 22, 1068, (1957)].

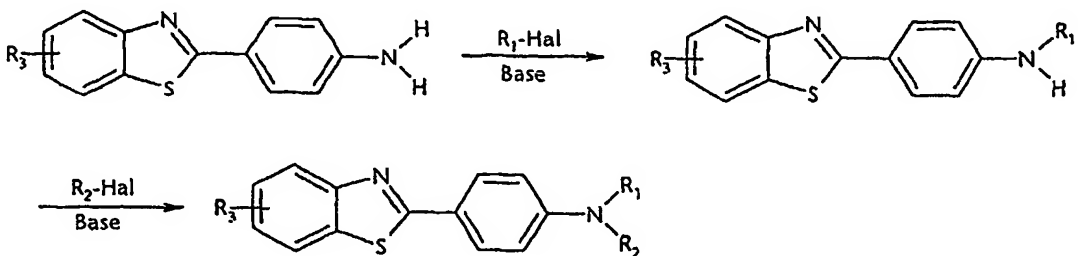
Die Benzothiazol-Verbindungen der allgemeinen Formel (1) mit  $R_1$  und/oder  $R_2$  = gegebenenfalls substituiertem Alkyl- oder Aralkylrest können auch durch direkte Alkylierung des im Handel erhältlichen 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazols hergestellt werden. Als Alkylierungsmittel können analog der DE-OS-51 738 die entsprechenden Alkohole unter Einwirkung von starken Säuren dienen.

Die erfindungsbemässen Verbindungen der Formel (1) mit  $R_1$  = Wasserstoff werden aus dem  $R_3$ -substituierten 2-(4-Aminophenyl)-benzothiazol durch Alkylierung mit den entsprechenden Halogenalkanen/-aralkanen unter Verwendung einer Base hergestellt nach folgendem Schema:



$R_2$  und  $R_3$  haben dabei die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung.

Die Verbindungen der Formel (1) mit  $R_1$  und  $R_2$  = Alkyl werden aus dem durch  $R_3$ -substituierten 2-/4-Aminophenylbenzothiazol durch Alkylierung mit den entsprechenden Halogenalkanen/-aralkanen unter Verwendung einer Base hergestellt nach folgendem Schema:



Als Base können Metallhydride wie Natriumhydrid, Alkalialkoholate, wie z.B. Natrium-methylat, Natriumethylat, Kalium-tert.-butylat oder Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Aminbasen wie  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $(i\text{-Prop})_2\text{EtN}$  oder Chinalidin etc. eingesetzt werden. Ebenso können auch basische Ionenaustauscher verwendet werden. Die Reaktion kann auch ohne Basenzusatz durchgeführt werden.

Die Reaktion wird bevorzugt in Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid durchgeführt. Es sind aber auch protische Lösemittel wie Methanol, Ethanol, iso-Butanol, tert-Butanol oder iso-Propanol möglich. Ausserdem kann die Reaktion auch in aliphatischen oder aromatischen Lösemittel wie Hexan, Toluol oder Xylol durchgeführt werden. Auch Ether wie der Diethylether und Tetrahydrofuran oder halogenierte Lösemittel wie Chloroform oder Dichlormethan sind möglich. Ebenso können auch Lösemittelgemische verwendet werden.

Die Reaktion kann bei Temperaturen zwischen  $-78^\circ\text{C}$  und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches durchgeführt werden, bevorzugt arbeitet man bei 10 bis  $120^\circ\text{C}$ ;

In der Regel wird das Alkylierungsmittel in grossem Überschuss eingesetzt und nach der Reaktion verbliebenes Alkylierungsmittel durch Destillation am Vakuum wieder entfernt. Bevorzugt werden 1,0 bis 8,0 Mol des Halogenalkans/-aralkans bezogen auf ein Mol Amino-phenyl-benzothiazol eingesetzt.

Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Umkristallisation in einem geeigneten Lösemittel oder durch säulenchromatische Auftrennung mit einem geeigneten Laufmittel.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1) bildet einen weiteren Erfindungsgegenstand.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere als UV-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der

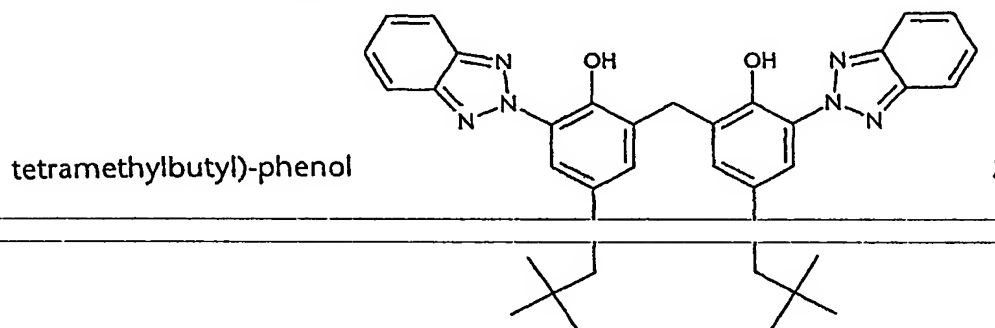
lung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten. Diese Verbindungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Das kosmetische Präparat kann neben dem erfindungsgemässen UV-Absorber auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe der folgenden Substanzklassen enthalten:

1. p-Aminobenzoesäurederivate, wie z.B. 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester;
2. Salicylsäurederivate, wie z.B. Salicylsäure-2-ethylhexylester;
3. Benzophenonderivate, wie z.B. 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon und sein 5-sulfonsäurederivat;
4. Dibenzoylmethanderivate, wie z.B. 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
5. Diphenylacrylate, wie z.B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylat und 3-(Benzofuran-2-yl)-2-cyanoacrylat;
6. 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und -ester;
7. Benzofuranderivate, insbesondere 2-(p-Aminophenyl)benzofuranderivate, beschrieben in der EP-A-582,189, US-A-5,338,539, US-A-5,518,713 und der EP-A-613,893;
8. polymere UV-Absorber wie z.B. die in der EP-A-709,080 beschriebenen Benzylidenmalonatderivate;
9. Zimtsäurederivate, wie z.B. die in der US-A-5,601,811 und WO 97/00851 offenbarten 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester bzw. Isoamylester oder Zimtsäurederivate;
10. Campherderivate, wie z.B. 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-yliden-methyl]-benzyl]acrylamid-Polymer, 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulphonsäure) und Salze, 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze; Campherbenzalkoniummethosulfat;
11. Hydroxyphenyltriazinverbindungen, wie z.B. 2-(4'-Methoxyphenyl)-4,6-bis(2'-hydroxy-4'-n-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-

- hydroxy]-phenyl)-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(2-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethyltrisilyl-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin; 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-[4-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin;
12. Benzotriazolverbindungen, wie z.B. 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-



13. Trianilino-s-Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianilin-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin sowie die in der US-A-5,332,568, EP-A-517,104, EP-A-507,691, WO 93/17002 und EP-A-570,838 offenbarten UV-Absorber;
14. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Salze;
15. Menthyl-o-aminobenzoat;
16. TiO<sub>2</sub> (unterschiedlich umhüllt), ZnO und Mica.

Auch die in "Sunscreens", Eds. N.J. Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc. , New York and Basel oder in Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) beschriebenen UV-Absorber können als zusätzliche UV-Schutzstoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugt sind hierbei die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Lichtschutzmittel:

Tabelle 2		
INCI	Chemical Name	CAS No.
2,2,4,4-TETRAHYDRO-2H-BENZOTRIAZOL-6-OL	1,1,1-trimethyl-3-(phenylmethylene)bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	15087-24-8

<u>Tabelle 2</u>		
<u>INCI</u>	<u>Chemical Name</u>	<u>CAS No.</u>
4-METHYLBENZYLIDENE CAMPHOR	(+/-)-1,7,7-trimethyl-3-[(4-methylphenyl)methylene]bicyclo[2.2.1]heptan-2-one	36861-47-9
BENZOPHENONE-10	(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)(4-methylphenyl)methanone	1641-17-4
BENZOPHENONE-1	2,4-dihydroxybenzophenone	131-56-6
BENZOPHENONE-2	2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone	131-55-5
BENZOPHENONE-3	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone;	131-57-7
BENZOPHENONE-4	2-Hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulfonic acid	4065-45-6
BENZOPHENONE-6	2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone	131-54-4
BENZOPHENONE-8	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenone	131-53-3
BENZYLIDENE CAMPHOR SULFONIC ACID	Alpha-(2-oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulphonic acid and its salts	56039-58-8
BUTYL METHOXYDIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione	70356-09-1
CAMPHOR BENZALKONIUM METHOSULFATE	Methyl N,N,N-trimethyl-4-[(4,7,7-trimethyl-3-oxobicyclo[2,2,1]hept-2-ylidene)methyl]anilinium sulphate;	52793-97-2
CINOXATE	2-Ethoxyethyl-p-methoxycinnamate	104-28-9
DEA-METHOXYCINNAMATE	Diethanolamine salt of p-methoxy hydro cinnamate	56265-46-4
DIISOPROPYL METHYL CINNAMATE	2-propenoic acid, 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-, methyl ester	32580-71-5
DIPROPYLENE GLYCOL SALICYLATE	Dipropylene glycol salicylate	7491-14-7
ETHYL DIHYDROXYPROPYL PABA	Ethyl 4-bis(2-hydroxypropyl)-aminobenzoate	58882-17-0
ETHYL DIISOPROPYL-CINNAMATE	Ethyl 3-[2,4-bis(1-methylethyl)phenyl]-acrylate	32580-72-6
ETHYL METHOXYCINNAMATE	Ethyl p-methoxycinnamate	1929-30-2
GLYCERYL OCTANOATE DIMETHOXYCINNAMATE		

Tabelle 2

INCI	Chemical Name	CAS No.
GLYCERYL PABA	Glyceryl 1- (4-aminobenzoate)	136-44-7
HOMOSALATE	3,3,5-Trimethyl cyclohexyl-2-hydroxy benzoate	118-56-9
ISOAMYL p-METHOXY-CINNAMATE	Isopentyl p-methoxycinnamate	71617-10-2
ISOPROPYL DIBENZOYL-METHANE	1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-3-phenylpropane-1,3-dione	63250-25-9
ISOPROPYL METHOXY-CINNAMATE	Isopropyl p-methoxycinnamate	5466-76-2
LAWSONE	2-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	83-72-7
MENTHYL ANTHRANILATE	Menthyl-o-aminobenzoate	154-09-0
MENTHYL SALICYLATE	Menthyl salicylate	89-46-3
OCTOCRYLENE	2-Ethylhexyl 2-cyano,3,3-diphenylacrylate	6197-30-4
ETHYLHEXYL DIMETHYL PABA	2- ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate	21245-02-3
ETHYLHEXYL METHOXYCINNAMATE	2- ethylhexyl 4- methoxycinnamate	5466-77-3
ETHYLHEXYL SALICYLATE	2- ethylhexyl salicylate	118-60-5
ETHYLHEXYL TRIAZONE	Benzoic acid, 4, 4', 4''- (1, 3, 5- triazine-2, 4, 6- triyltriimino)tris-, tris(2-ethylhexyl) ester; 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazine	88122-99-0
PABA	4- aminobenzoic acid	150-13-0
PEG-25-PABA	Benzoic acid, 4-amino-, ethylester, polymer with oxirane	113010-52-9
PENTYL DIMETHYL PABA	amyl dimethyl PABA	14779-78-3
PHENYL BENZIMIDAZOLE SULFONIC ACID	2- phenyl-1H-benzimidazole-5-sulphonic acid	27503-81-7
POLYACRYLAMIDOMETHYL BENZYLIDENE CAMPHOR		113783-61-2
TEA-SALICYLATE	Triethanolamine salicylate	2174-16-5

<u>Tabelle 2</u>		
<u>INCI</u>	<u>Chemical Name</u>	<u>CAS No.</u>
TEREPHTHALYLIDENE DICAMPHOR SULFONIC ACID	3, 3'- (1, 4- phenylenedimethylene)bis[7, 7- dimethyl- 2- oxo- bicyclo[2.2.1]heptane- 1- methanesulfonic acid]	90457-82-2
TITANIUM DIOXIDE	Titanium dioxide	13463-67-7
DIGALLOYL TRIOLEATE	Digalloyl trioleate	17048-39-4
ZINC OXIDE	Zinc oxide	1314-13-2
METHYLENE BIS-BENZO- TRIAZOLYL TETRAMETHYL- BUTYLPHENOL	2,2'-Methylene-bis-[6-(2H-benzotriazol-2- yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol]	103597-45-1
BIS-ETHYLHEXYLOXY- PHENOL METHOXYPHENYL- TRIAZINE	2,4-bis{[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxy]- phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)- triazine	187393-00-6
BISIMIDAZYLATE	1H-Benzimidazole-4,6-disulfonic acid, 2,2'-(1,4-phenylene)bis-, disodium salt	180898-37-7
DIETHYLHEXYL BUTAMIDO TRIAZONE	Benzoic acid, 4,4'-[[6-[[4-[[[(1,1-dimethyl- ethyl)amino]carbonyl]phenyl]amino]1,3,5- -triazine-2,4-diyl]diimino]bis-, bis(2-ethyl- hexyl)ester	154702-15-5
	Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4- methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3- tetramethyl-1-[(tri- methylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-	155633-54-8
BENZYLIDENE MALONATE POLYSILOXANE	alpha-(trimethylsilyl)-omega-(trimethyl- silyloxy)poly[oxy(dimethyl)silylene]-co- [oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis(ethoxycarbo- nyl)vinyl]phenoxy}-1-methyleneethyl)- silylene]-co-[oxy(methyl)(2-{p-[2,2-bis- (ethoxycarbonyl)vinyl]phenoxy}prop-1- enyl)silylene]	207574-74-1
	2-(4-Diethylamino-2-hydroxybenzoyl)- benzoesäurehexalester	302776-68-7

Jedes der oben angegebenen Lichtschutzmittel, insbesondere die in der Tabelle 2 als bevorzugt angegebenen Lichtschutzmittel, können in Mischung mit dem erfindungsgemässen UV Absorber verwendet werden. Selbstverständlich können hierzu neben den erfindungsgemässen UV Absorbern auch mehr als eines der zusätzlichen Lichtschutzmittel verwendet werden, wie z.B. zwei, drei, vier, fünf oder sechs, weitere Lichtschutzmittel.

Bevorzugt werden Mischungsverhältnisse von erfindungsgemässen UV Absorbern/weiteren Lichtschutzmitteln von 1:99 bis 99:1, insbesondere 1:95 bis 95:1 und vorzugsweise 10:90 bis 90:10, bezogen auf das Gewicht, verwendet. Von besonderem Interesse sind Mischungsverhältnisse von 20:80 bis 80:20, insbesondere 40:60 bis 60:40 und vorzugsweise ca. 50:50. Solche Mischungen können u.a. zur Verbesserung der Löslichkeit oder zur Erhöhung der UV Absorption eingesetzt werden.

Entsprechende Mischungen können insbesondere vorteilhaft in den folgenden kosmetischen Zubereitung verwendet werden.

~~Die kosmetischen Zusammensetzungen eignen sich insbesondere als UV-Filter d.h. zum~~

Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und Haare, vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

Die UV Absorber können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden. Zur Herstellung der mikronisierten UV Absorber können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutz- tensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lö- sungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Di- chlorethan, Toluol, N.Methylpyrrolidon u.a..

~~----- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO<sub>2</sub>) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind~~

~~oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;~~

~~durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssig- keiten (GASR-Prozeß = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).~~



Als Mahlapparate zur Herstellung der mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Ceteareth-25 oder einem Phospholipid.

Die so erhaltenen mikronisierten UV Absorber haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgrösse von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 nm.

Die UV Absorber können auch trocken in Pulverform verwendet werden. Dazu werden die UV Absorber bekannten Mahlverfahren unterzogen wie Vakuumzerstäubung, Gegenstromsprühtrocknung usw.. Diese Pulver haben eine Partikelgrösse von 0,1 nm bis 2 µm. Zur Vermeidung von Agglomerationsprozessen können die UV Absorber vor dem Pulverisierungsprozess mit einer oberflächenaktiven Verbindung wie z.B. einem anionischen, nichtionogenen, oder amphoteren Tensid, wie z.B. Phospholipide oder bekannte Polymere, wie PVP, Acrylate usw. überzogen werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen enthalten z.B. 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber und mindestens einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzungen kann durch physikalisches Mischen des oder der UV-Absorber mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten, insbesondere durch Nutzung der Lösungseigenschaften von bereits bekannten kosmetischen UV-Absorbern wie z.B. OMC, Salicylsäure-isooctylester u.a., erfolgen. Der UV Absorber kann hierbei z.B. ohne weitere Behandlung, oder in mikronisiertem Zustand oder auch als Pulver eingesetzt werden.

Die kosmetischen Zusammensetzungen können beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben sein.

Als wasser- und ölhaltige Emulsionen (z.B. W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder -Mikroemulsionen) enthalten diese beispielsweise

0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eines oder mehrerer UV Absorber,

1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens einer Ölkomponente,

0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, mindestens eines Emulgators,

10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung an Wasser und

0 bis 88,9 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, weitere kosmetisch verträgliche Hilfsstoffe.

Als Ölkomponenten von ölhaltigen Zusammensetzungen (z.B. Öle, W/O-, O/W-, O/W/O-, W/O/W-Emulsionen oder -Mikroemulsionen) kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettsäuren mit linearen  $C_3$ - $C_{24}$ -Alkoholen, Ester von verzweigten  $C_6$ - $C_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylen-glycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von  $C_2$ - $C_{12}$ -Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle (wie Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls), verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte  $C_6$ - $C_{24}$ -Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder

unsymmetrische Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonyl-ether, Di-n-undecylether, Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether, n-Hexyl-n-undecylether, Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Von Bedeutung sind ferner Monoester der Fettsäuren mit Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen. Bei dieser Stoffgruppe handelt es sich um die Produkte der Veresterung von Fettsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmo-leinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckabsplattung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen, mit Alkoholen wie beispielsweise Isopropylalkohol, Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linoylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Isopropylmyristat, Isononansäure-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylester, Stearinsäure-2-ethylhexylester, Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat und n-Butylstearat. Weiterhin stellen auch Dicarbonsäureester wie Di-n-butyladipat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglycol-dioleat, Ethylenglycol-di-isotridecanoat, Propylenglycol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglycol-di-isostearat, Propylenglycol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglycoldi-caprylat verwendbare ÖlkompONENTEN dar. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglycol, Glycerin und Sorbitol. Es können auch zwei- und/oder dreiwertige Metallsalze (Erdalkali, Al<sup>3+</sup> u.a.) einer oder mehrerer Alkylcarbonsäuren verwendet werden.

Die Ölkomponenten können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet werden.

Für die Zusammensetzungen können jede konventionell einsetzbaren Emulgatoren verwendet werden.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus den folgenden Gruppen in Betracht:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Cetareth-20 oder Cetareth-12;
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin;
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Isostearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Oleate oder Sorbitan Sesquioleate;
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 1,4, und Glucose als Zuckerkomponente, bevorzugt sind;
- Anlagerungsprodukte von 2 bis 60 Mol, insbesondere 15 bis 60 Mol, Ethylenoxid an Ricinusöl- und/oder gehärtetes-Ricinusöl;
- Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2 Sesquiisostearate oder Polyglyceryl Dimerate. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $C_{12}$ - $C_{22}$  Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 1,2-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid,

Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2-Dihydroxystearate oder Polyglyceryl-2-Diricinoleate;

- Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- Wollwachsalkohole;
- einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl;
- Silikonöl-Emulgatoren wie z.B. Silikonpolyol;
- Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;
- Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol (vgl. DE-A-1165574) und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl-3 Glucose Distearate, Polyglyceryl-3 Glucose Dioleate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicocoyl Pentaerythryl Distearyl Citrate sowie
- Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Rizinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei in der Regel um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind z.B. aus der DE-A-2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_8$ - $C_{18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, dass sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist

dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden insbesondere solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders

bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden insbesondere solche verstanden, die ausser einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Unter den genannten nichtionogenen Emulgatoren sind ethoxylierte Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 4 bis 30 EO-Einheiten besonders bevorzugt.

Die Emulgatoren können in einer Menge von beispielsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der

Zusammensetzung, verwendet werden. Prinzipiell ist es aber auch möglich, auf die Verwendung von Emulgatoren zu verzichten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Silikonverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellbildner, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acrylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind z.B. Fettalkoholpolyglycol ethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäurearcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate,  $\alpha$ -Olefin sulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Protein-fettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen, zu nennen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäure wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren und Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxymethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz oder Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxymethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxpropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®L/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyl-diethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid (Merquat®-550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR-A-2 252 840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitin-derivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.



Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in Cosm. Toil. 91, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydrierte Ricinusöle, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage (vgl. J. Soc. Cosm. Chem. 24, 281 (1973)). Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, be-

findet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$  entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist (vgl. J. Pharm. Pharmacol. 26, 531 (1975)). Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylacetate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweisszersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Zubereitungen (insbesondere in den Stiftzubereitungen) enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidinguconat. Als besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol (Triclosan) erwiesen.

Als Antischuppenmittel können z.B. Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereiche, quaternäre Cellulosederivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wässrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R. Lochhead Cosm. Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Neben den primären Lichtschutzstoffen können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut bzw. Haare eindringt. Typische Bei-

und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. -Carotin, -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglyucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (z.B. Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, N-[3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl]sulfanilsäure (und deren Salze, wie z.B. die Natriumsalze), Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäss geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe. Ferner seien HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers")-Verbindungen genannt. Der Anteil der Antioxidantien liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV Absorber.

Zur Verbesserung des Fliessverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen.

Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind:

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niederalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in der Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Als Parfümöl seien genannt Gemische aus natürlichen und/oder synthetischen Riechstoffen.

Natürliche Riechstoffe sind z.B. Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli,

Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Kori-

ander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln

(Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Gu-

ajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian),

Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum,

Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in

Frage, wie beispielsweise Zibeth und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffe sind z.B.

Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketene, Alkohole und Kohlenwasserstoffe.

Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenwasserstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen z.B. Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam ein ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, Seiten 81 bis 106 zusammengestellt sind. Die Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien, wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und ätherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf.

Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

Weiterhin können die kosmetischen Zusammensetzungen als Hilfsmittel Entschäumer, wie Silicone, Strukturanten, wie Maleinsäure, Lösungsvermittler, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin oder Diethylenglycol, Trübungsmittel, wie Latex, Styrol/PVP- oder Styrol/-Acrylamid-Copolymere, Komplexbildner, wie EDTA, NTA, -Alanindiessigsäure oder Phosphonsäuren, Treibmittel, wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$ ,  $N_2$  oder Luft, sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsstarostoffvorprodukte, Reduktionsmittel, wie Thioglycolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure oder -Mercaptoethansulfonsäure, oder Oxidationsmittel, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat oder Natriumbromat, enthalten.

Als Insekten-Repellentien kommen z.B. N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentändiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage; als Selbstbräuner eignet sich z.B. Dihydroxyaceton, Erythrose oder Mischungen aus Dihydroxyaceton und Erythrose.

Erfindungsgemäße kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudern, Gesichtscremes, Gesichtspuder (los und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups,
- Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner,

Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;

- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;
- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in verschiedenen Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssige Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für die Haut sind hierbei Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate; ferner Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes. Von besonderem Interesse sind hierbei Sonnenschutzcremes, Sonnenschutzlotionen, Sonnenschutzöle, Sonnenschutzmilch sowie Sonnenschutzpräparate in Form eines Sprays.

Von besonderer Bedeutung als kosmetische Zusammensetzungen für Haare sind hierbei die oben genannten Mittel zur Haarbehandlung, insbesondere Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume sowie Haarsprays.

Von besonderem Interesse sind hierbei Haarwaschmittel in Form von Shampoos.

Ein Shampoo hat z.B. die folgende Zusammensetzung: 0,01 bis 5 Gew.-% eines der erfindungsgemässen UV Absorber, 12,0 Gew.-% Natrium-Laureth-2-sulfat, 4,0 Gew.-% Cocamidopropylbetain, 3,0 Gew.-% NaCl und Wasser ad 100%.

Inbesondere können zum Beispiel die folgenden haarkosmetischen Formulierungen verwendet werden:



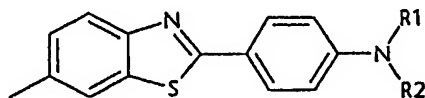
- a<sub>1</sub>) spontan emulgierende Stammformulierung, bestehend aus dem erfindungsgemässen UV Absorber, PEG-6-C<sub>10</sub>-Oxoalkohol und Sorbitanesquioleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- a<sub>2</sub>) spontan emulgierende Stammformulierung bestehend aus dem dem erfindungsgemässen UV Absorber, Tributylcitrat und PEG-20-Sorbitanmonooleat, das mit Wasser und einer beliebigen quaternären Ammoniumverbindung, wie z.B. 4% Minkamidopropyl-dimethyl-2-hydroxyethylammoniumchlorid oder Quaternium 80 versetzt wird;
- b) Quatdotierte Lösungen des erfindungsgemässen UV Absorbers in Butyltriglykol und Tributylcitrat;
- c) Mischungen oder Lösungen des erfindungsgemässen UV-Absorbers mit n-Alkylpyrrolidon.

Das erfindungsgemässe kosmetische Präparat zeichnet sich durch exzellenten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht aus.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentsätze auf das Gewicht. Die Mengen beziehen sich bei den eingesetzten Triazinverivate auf die Reinsubstanz.

## Herstellungsbeispiele

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der dialkylierten Verbindungen der Formel:



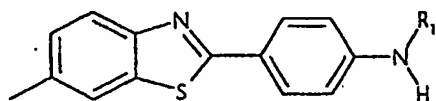
2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol (0,12 mol) wird in 200 mL absoluten Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung werden bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  6,34 g (0,264 mol) Natriumhydrid in Portionen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei  $10^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschliessend werden 0,28 mol des entsprechenden Halogenalkans gelöst in 200 mL absoluten Tetrahydrofuran zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur nicht  $10^{\circ}\text{C}$  übersteigt. Dann wird das Reaktionsgemisch bis zur Siedetemperatur erwärmt und für ca. 20

Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden 10 mL Methanol zugegeben und anschliessend der Reaktionsansatz auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens am Rotationsverdampfer reduziert. Nach Zugabe von 200 mL destillierten Wassers wird das Rohprodukt mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschliessende Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Essigsäureethylester liefert das reine Produkt, welches am Hochvakuum bei  $80^{\circ}\text{C}$  und 0,02 mbar getrocknet wird.

Die folgenden Verbindungen lassen sich nach diesem Verfahren herstellen:

Allgemeine Formel			
Verb. d. Formel	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
(3)			$\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 366 \text{ nm}; \epsilon = 38\,894,$ $E(1\%, 1 \text{ cm}) = 837$
(7)			

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der monoalkylierten Verbindungen der Formel



In 200 mL absoluten Tetrahydrofuran werden 0,12 mol 2-(4-Aminophenyl)-6-methylbenzothiazol gelöst und auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Zu der Lösung werden bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  3,17 g (0,132 mol) Natriumhydrid in Portionen zugegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei  $10^{\circ}\text{C}$  verrührt, bevor 0,13 mol des entsprechenden Halogenalkans, gelöst in 200 mL absoluten Tetrahydrofuran zugetropft werden. Nach Erwärmen bis zur Siedetemperatur wird das Reaktionsgemisch für ca. 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet ist. Anschliessend werden 10 mL Methanol zugegeben und der Reaktionsansatz auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens am Rotationsverdampfer eingengt. Nach Zugabe von 200 mL destilliertem Wasser wird das Rohprodukt mit Essigsäureethylester extrahiert. Anschliessende Säulenchromatographie über Kieselgel mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Essigsäureethylester liefert das reine Produkt, welches am Hochvakuum bei  $80^{\circ}\text{C}$  und 0,02 mbar getrocknet wird.

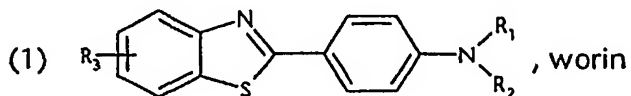
Die folgenden Verbindungen lassen sich nach diesem Verfahren herstellen:

Allgemeine Formel		
Verb. d. Formel	$R_1$	
(4)		$\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 358 \text{ nm}; \epsilon = 39\,746, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1127$
(6)		$\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 42\,328, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1397$
(8)		$\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH}) = 356 \text{ nm}; \epsilon = 38\,141, E(1\%, 1 \text{ cm}) = 1175$



## Patentansprüche

### 1. Verwendung der Verbindungen der Formel



$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di- $C_1$ - $C_3$ -Alkylamino, Cyano oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl, Carboxy- $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, Carboxy- $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Carbamoyl; oder Sulphamoyl; oder

$R_1$  und  $R_2$  bilden zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest; und

$R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl;

bedeuten;

als UV-Filter.

### 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di- $C_1$ - $C_3$ -Alkylamino, Cyano,  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl; und

$R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

### 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl; oder

$R_1$  und  $R_2$  einen 5-bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest bilden; und

$R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

### 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_1$  Wasserstoff;

$R_2$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl; und

$R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl;

bedeuten.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass

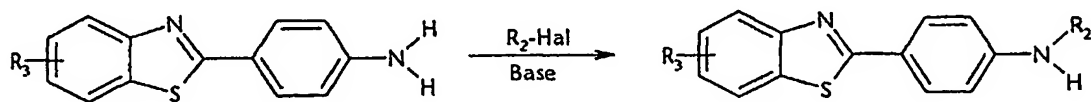
$R_2$  verzweigtes oder unverzweigtes  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkyl bedeutet.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

$R_2$  n-Hexyl; n-Octyl; oder 2-Ethylhexyl bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1), worin  $R_1$  = Wasserstoff bedeutet nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  $R_3$ -substituiertes 2-(4-Aminophenyl)-benzothiazol mit den entsprechenden Halogenalkanen/-aralkanen ( $R_1$ -Hal) unter

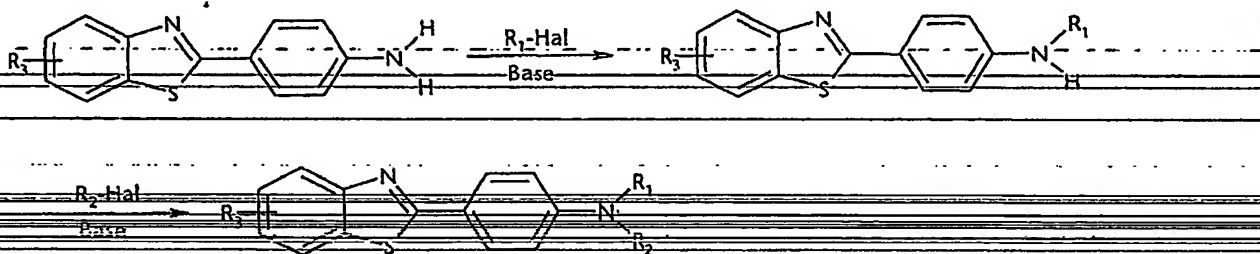
Verwendung einer Base alkyliert nach folgendem Schema:



worin

$R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (1), worin  $R_1$  und  $R_2$  = Alkyl bedeutet nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-/4-Aminophenylbenzothiazol mit den entsprechenden Halogenalkanen/-aralkanen ( $R_1$ -Hal) unter Verwendung einer Base alkyliert nach folgendem Schema:



worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

9. Verwendung der Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1 zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor UV-Strahlung.

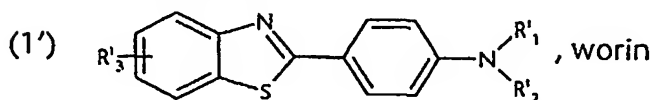
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (1) in mikronisierter Form vorliegen.

11. Kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) nach Anspruch 1 mit kosmetisch verträglichen Träger- oder Hilfsstoffen.

12. Präparat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere UV-Schutzstoffe enthält.

13. Präparat nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere UV-Schutzstoffe Triazine, Oxanilide, Triazole, Vinylgruppen enthaltende Amide oder Zimtsäureamide enthält.

14. Verbindungen der Formel



R'<sub>1</sub>, Wasserstoff, nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; Carboxy-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; Carboxy-C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl; C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl; oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl; Carbamoyl; oder Sulphamoyl;

R'<sub>2</sub> nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylamino, Cyano oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; und

R'<sub>3</sub> Wasserstoff; oder C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl;

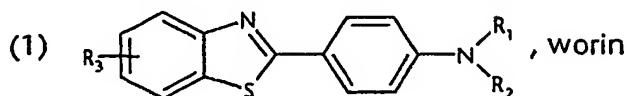
bedeuten.





### Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung der Verbindungen der Formel



$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, nicht substituiertes oder durch Halogen, Amino, Mono- oder Di- $C_1$ - $C_3$ -Alkylamino, Cyano oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl;  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl; Carboxy- $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl; Carboxy- $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl;  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl; oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl- $C_1$ - $C_3$ -Alkyl; Carbamoyl; oder Sulphamoyl; oder

$R_1$  und  $R_2$  bilden zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest; und

$R_3$  Wasserstoff; oder  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl;

bedeuten;

als UV-Filter.

Die Verbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere als UV-Filter in kosmetischen Präparaten.

